

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrochemistry capacitor which used the electrolytic solution for electrochemistry capacitors, and it. It is related with the electrochemistry capacitor using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors and it which made ultralow volume reduce in detail the tertiary amine and the third class ammonium salt which are contained as an impurity in nonaqueous electrolyte. An electrochemistry capacitor is used as objects for power, such as an electric vehicle which needs the object for memory backup and high current of various electronic equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] With an electrochemistry capacitor, the SHUDO capacitor (redox capacitor) which incorporated the false capacity by the oxidation reduction of an electrode as an accumulation-of-electricity element with the electric double layer capacity other than the electric double layer capacitor only using the electric double layer generated to a conventional polarizable electrode and the conventional electrolytic solution is also included (B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 183 volumes, 1539 pages, 1991). The usual electric double layer capacitor applies a binder suitable in carrying out press molding of the activated carbon particle, and the thing made to scour mutually on a charge collector metal, or makes these two polarizable electrodes counter through the electrolytic solution and a separator on an activated carbon fiber, using as a polarizable electrode what carried out the plasma metal spray of the aluminum, and has the structure made to seal in a case.

[0003] On the other hand, using conductive polymers, such as oxide or polypyrrole, such as nickel and a ruthenium, and the poly thiophene, for the SHUDO capacitor (redox capacitor) using false capacity as an electrode is proposed (A. Rudge et al., Electrochim. Acta, 39 volumes, 273 pages, 1994). It is a common electrochemistry capacitor to drawing 1, and the sectional view of the electric double layer capacitor which is a desirable mode in this invention is shown. As for an electrode and 2, in drawing 1, 1 is [a charge collector and 3] separators. The electrolytic solution sinks into the electrode and the separator.

[0004] The drainage system electrolytic solutions, such as a sulfuric acid or a potassium-hydroxide water solution, and the nonaqueous electrolyte which dissolved quarternary ammonium salt etc. in organic solvents, such as propylene carbonate, are known by the electrolytic solution used for this kind of electrochemistry capacitor (JP, 55-41015, B). Since the electrochemistry capacitor using nonaqueous electrolyte can make withstand voltage high, it has the description which can make energy density higher than the electrochemistry capacitor using the drainage system electrolytic solution. These have spread quickly as a backup power supply of consumer electronics. What used nonaqueous electrolyte is suitable for the electrochemistry capacitor of power applications, such as an electric vehicle which has the electrostatic capacity beyond 50F which attracts especially recent years and attention. As nonaqueous electrolyte for electrochemistry capacitors, what dissolved HOUFUTSU-ized quarternary ammonium salt (Tanahashi et al., electrochemistry, 56 volumes, 892 pages, 1988) in the propylene

carbonate solvent is put in practical use.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the electrochemistry capacitor which used these electrolytic solutions may often lack in dependability the withstand voltage and over a long period of time, and was not known about the cause till now. This invention sets it as the purpose to offer the electrochemistry capacitor using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors and it which were excellent in dependability withstand voltage and over a long period of time.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly in view of this situation, this cause was because the tertiary amine and the third class ammonium salt of an impurity, especially the electrolyte salt origin are contained in the electrolytic solution, by reducing this amount, finds out that the fall of withstand voltage and the capacity fall of a capacitor can be controlled, and came to complete this invention. In addition, it was not known till now that such an impurity will affect the engine performance of an electrochemistry capacitor, especially the capacitor for electric double layers.

[0007] The approach of considering as quaternary ammonium halide, making carbonic acid diester react to the method of making an acid react to this and a tertiary amine, making the quaternary ammonium salt of carbonic acid monoester generate, making an acid to make alkyl halide react to a tertiary amine, and react as the typical manufacture approach of the quaternary ammonium salt used as an electrolyte salt, subsequently, and carrying out a decarboxylation etc. is learned. Although any approach includes the process which performs the quaternary-ized reaction of a tertiary amine, when this quaternary-ized reaction is not performed completely, an unreacted tertiary amine will react with an acid at degree process, and will generate the third class ammonium salt, or will mix it into the quaternary ammonium salt which is the main product with a tertiary amine. Moreover, the pyrolysis of quaternary ammonium salt may generate a tertiary amine. A tertiary amine becomes the smell of the electrolytic solution, and the cause of coloring, and also causes a long-term dependability fall of an electrochemistry capacitor. Since the hydrogen atom of the cation of the third class ammonium salt is easy to be emitted as a proton, especially to a reduction reaction, it is unstable and causes a dependability fall the withstand voltage of an electrochemistry capacitor, and over a long period of time.

[0008] The summary of this invention is in the electrochemistry capacitor with which the electrolyte salt which uses 1. quaternary ammonium salt as a principal component is characterized by being the polarizable electrode with which either [at least] a positive electrode or a negative electrode uses a carbonaceous material as a principal component at electrolytic solution 2.1 term for electrochemistry capacitors characterized by the total content of a tertiary amine and the third class ammonium salt being 2 or less mmol/kg in the electrolytic solution for electrochemistry capacitors which it comes to dissolve in a non-aqueous solvent, using the electrolytic solution for electrochemistry capacitors of a publication.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

(Electrolytic solution for electrochemistry capacitors) About the electrolytic solution of this invention, it is required for the tertiary amine in the electrolytic solution and the total content of the third class ammonium salt to be 2 or less mmol/kg. When the total content exceeds 2 mmol/kg, withstand voltage falls or capacity degradation takes place. In addition, as for the total content, it is desirable that they are 0.5 or less mmol/kg, and it is still more desirable that they are 0.1 or less mmol/kg.

[0010] that to which the electrolyte used for the electrolytic solution of this invention uses quaternary ammonium salt as a principal component -- it is -- quaternary ammonium salt -- usually -- 60 % of the weight or more -- it contains 100% of the weight 90% of the weight or more especially preferably. In addition, quaternary phosphonium salt, an alkali-metal salt, ammonium salt, etc. may also be included as other electrolyte components.

[0011] With the quaternary ammonium salt used for this invention a quaternary ammonium cation, BF₄⁻ and PF₆⁻, and AsF₆⁻ etc. -- a fluoride metal ion [like] -- The salt which comes to combine the

anion (however, for Rf to express the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-8) of ClO_4^- , $\text{N}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)^-$, $\text{C}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)_3^-$, Rf SO_3^- , etc. is pointed out.

[0012] Although the quaternary ammonium cation of a raw material makes a tertiary amine usually react with alkyl halide or carbonic acid diester and it is manufactured, since it is more desirable for the quaternary ammonium cation which is a product not to contain halogen ion, its approach using carbonic acid diester is more desirable. Moreover, since it is required to reduce these impurities in the quaternary ammonium salt used as an electrolyte in order to reduce the tertiary amine and the third class ammonium salt in the electrolytic solution, in the case of the quaternary-ized reaction of the tertiary amine by carbonic acid diester, it is also required to remove the unreacted tertiary amine which remains in the quaternary ammonium cation which raised the invert ratio as much as possible, or was obtained by this reaction.

[0013] In order to perform completely the quaternary-ized reaction of the tertiary amine by carbonic acid diester as much as possible, selection of reaction conditions, such as a raw material mole ratio, a solvent, temperature, a pressure, and time amount, is important. This quaternary-ized reaction can be performed based on an approach given [for example,] in JP,7-116113,B. specifically as a solvent, alcohol, such as a methanol, usually uses -- having -- a raw material mole ratio -- a tertiary amine / carbonic acid diester -- usually -- 1 / 5 - 5/1 -- ***** [it may be 1 / 3 - 3/1 preferably and / 20-200 degrees C of reaction temperature may usually be 30-160 degrees C preferably, and / reaction pressure] ordinary pressure, reduced pressure, or under pressurization. In addition, as carbonic acid diester of a raw material, although dimethyl carbonate, ethyl carbonate methyl, diethyl carbonate, carbonic acid dipropyl, etc. can be mentioned, it advances [a quaternary-ized reaction] promptly and is desirable [the direction with few carbon numbers of an alkyl group] like dimethyl carbonate.

[0014] moreover, as a tertiary amine which is another raw material For example, a trimethylamine, triethylamine, ethyl dimethylamine, Tree n propylamine, tree n butylamine, a tree n-octyl amine, Fatty amines, such as diethyl-i-propylamine and tetramethylethylenediamine N-methyl pyrrolidine, N-ethyl pyrrolidine, N-methyl piperidine, N-ethyl piperidine, a N-n-butyl piperidine, N-methyl hexamethyleneimine, N-ethyl hexamethyleneimine, N-methyl morpholine, N-butyl morpholine, An N and N'-dimethyl piperazine, N, and N'-diethyl piperazine, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene, Nitrogen-containing heterocycle type fatty amines, such as 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, a pyridine, 4-dimethylaminopyridine, picoline, N-methyl imidazole, a quinoline, and 2,2'-bipyridyl, can be mentioned.

[0015] The tertiary amine with **** mixed into the electrolytic solution concerning this invention is this tertiary amine. This tertiary amine the third class ammonium salt with **** mixed into the electrolytic solution concerning this invention HBF_4 , It is the compound which reacted with the acid (Rf is the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-8) of HPF_6 , HAsF_6 , HClO_4 , $\text{HN}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)_2$, $\text{HC}(\text{CF}_3 \text{ SO}_3)_3$, HRf SO_3 , etc., and was generated.

[0016] In order to remove the tertiary amine in quaternary ammonium salt, there are an approach of evaporating the tertiary amine contained by heating this salt under reduced pressure, and removing, the approach of recrystallizing this salt, etc. In order to remove the third class ammonium in quaternary ammonium salt, there is the approach of recrystallizing this salt etc. In case it recrystallizes, conditions, such as a class of solvent used for recrystallization, an amount, crystallization temperature, and a count, become important. The above approach may be independent, or may be combined and may be performed. Moreover, a tertiary amine may generate by the own pyrolysis of quaternary ammonium salt. Although decomposition temperature changes with classes of quaternary ammonium salt, it is necessary to care about a salt, handling temperature, storage temperature of the electrolytic solution, etc.

[0017] As an example of the cation of the quaternary ammonium salt obtained by the reaction of a tertiary amine and carbonic acid diester Tetramethylammonium, ethyl trimethylammonium, triethyl methylammonium, Tetraethylammonium, diethyl dimethylammonium, methyl tree n-propyl ammonium, Ethyl tree n-propyl ammonium, tree n-butyl methylammonium, Ethyl tree n-butyl ammonium, tree n-octyl methylammonium, Ethyl tree n-octyl ammonium, diethyl methyl-i-propyl

ammonium, Triethyl-i-propyl ammonium, N, N and N', N', and N'-hexa methyl ethylene dianmonium, N and N'-diethyl - N, N, N', and N'-tetramethyl ethylene dianmonium, N and N-dimethylpyrrolidinium, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium, N and N-diethyl pyrrolidinium, N, and N-dimethyl piperidinium, N-ethyl-N-methyl piperidinium, N, and N-diethyl piperidinium, N-n-butyl-N-methyl piperidinium, N-ethyl-N-n-butyl piperidinium, N and N-dimethyl hexamethylene iminium, N-ethyl-N-methyl hexamethylene iminium, N and N-diethyl hexamethylene iminium, N, and N-dimethyl mol HORINIUMU, N-ethyl-N-methyl mol HORINIUMU, N-butyl-N-methyl mol HORINIUMU, N-ethyl-N-butyl mol HORINIUMU, N and N, N', and N'-tetramethyl PIPERAJINIUMU, N-ethyl-N, N', and N'-trimethyl PIPERAJINIUMU, N, N'-diethyl-N, and N'-dimethyl PIPERAJINIUMU, N, N, and N'-triethyl-N'-methyl PIPERAJINIUMU, N and N, N', and N'-tetraethyl PIPERAJINIUMU, The 5-methyl - 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-NONENIUMU, 5-ethyl - 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-NONENIUMU, The 8-methyl - 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-UNDESENIUMU, 8-ethyl - 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-UNDESENIUMU, N-methyl pyridinium, N-ethyl pyridinium, N-methyl-4-dimethylamino pyridinium, N-ethyl-4-dimethylamino pyridinium, N-methyl pico RINIUMU, N-ethyl pico RINIUMU, N, and N'-dimethyl imidazolium, N-ethyl-N'-methyl imidazolium, N and N'-diethyl imidazolium, N-methyl quinolinium, N-ethyl quinolinium, the N-methyl - 2, 2'-bipyridinium, N-ethyl - 2, 2'-bipyridinium, etc. can be mentioned.

[0018] And the cation of the quarternary ammonium salt obtained by the reaction (the first process) of a tertiary amine and carbonic acid diester and HBF₄, HPF₆, HASF₆, HClO₄, and HN (CF₃ SO₃)₂, Although the quarternary ammonium salt used for this invention is obtained by what is made for the acid (however, for R_f to express the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-8) of HC (CF₃ SO₃)₃, HRf SO₃, etc. to react (the second process) the reaction of this second process -- usually -- equimolar thru/or quarternary ammonium salt -- up to a small excessive amount, for example, amount extent of 1.2 times, -- reaction temperature -- usually -- 0-70 degrees C -- desirable -- 10-50 degrees C and reaction time -- it is usually carried out under ordinary pressure in 30 minutes - 5 hours. As quarternary ammonium salt used by this invention, especially desirable things are triethylmethylammonium tetrafluoroborate and tetraethylammonium tetrafluoroborate. the above quarternary ammonium salt is independent -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0019] As a non-aqueous solvent of the electrolytic solution concerning this invention, although not limited especially For example, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, Annular carbonate, such as vinylene carbonate, dimethyl carbonate, Chain-like carbonate, such as ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate, Aliphatic series monocarboxylic acid ester, such as methyl acetate and propylene acid methyl, Gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, an acetonitrile, guru taro nitril, An adiponitrile, a methoxy acetonitrile, 3-methoxy propionitrile, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidinone, N-methyl oxazolidinone, N, and N'-dimethyl imidazolidinone, nitromethane, nitroethane, a sulfolane, dimethyl sulfoxide, trimethyl phosphate, etc. are mentioned. Especially desirable things are ethylene carbonate and propylene carbonate. These are independent, or may mix and use some.

[0020] L. is suitable for the content of the solute occupied in the electrolytic solution in 0.1-3 mols /, and its l. is especially desirable in 0.5-2 mols /. If concentration is too low, since the conductivity of the electrolytic solution is low, internal resistance will increase. Conversely, when, and it becomes low temperature, there is **** which a salt deposits and produces fault. [too] 300 ppm or less of 100 ppm or less of moisture content in the electrolytic solution are 30 ppm or less especially preferably. If moisture content exceeds 300 ppm, electrochemical stability will fall.

[0021] (Electrochemistry capacitor) Since the principal component of the polarizable electrode of the electrochemistry capacitor concerning this invention has the moderate electric conductivity which is inactive electrochemically to the electrolytic solution, its carbonaceous material is desirable, and it is desirable that the specific surface area for which it asked with the BET adsorption method by the nitrogen adsorption process uses the porous carbonaceous material 10m² / more than g from the point that the electrode interface which a charge accumulates especially is large. Although the specific surface area of a porous carbonaceous material does not generally have ***** from the reasons of a fall of the

bulk density accompanied by the electrostatic capacity per unit area by the carbonaceous kind (F/m²), and a raise in specific surface area etc., the specific surface area for which it asked with the BET adsorption method by the nitrogen adsorption process has desirable 30-2500m² / g, the electrostatic capacity of specific surface area per volume is large, and especially the activated carbon of 300-2300m² / g has it. [desirable] In the case of a granular carbonaceous material, 30 micrometers or less of mean particle diameter are desirable in respect of improvement in the bulk density of an electrode, and reduction of internal resistance.

[0022] Both the polarizable electrode objects that make a carbonaceous material a subject consist of a carbonaceous material, and an electric conduction agent and the binder matter. This electrode object can be fabricated by the approach learned conventionally. For example, after adding and mixing polytetrafluoroethylene, press forming is carried out and it is obtained by the mixture of a carbonaceous material and acetylene black. Moreover, after mixing and casting a carbonaceous material and binder matter, such as a pitch, tar, and phenol resin, it heat-treats under an inert atmosphere and a sintered compact is obtained. Furthermore, it is also possible to sinter only a carbonaceous material and to consider as a polarizable electrode not using an electric conduction agent and a binder. Moreover, it is also possible to sinter a carbonaceous material and a binder not using an electric conduction agent, and to consider as a polarizable electrode. Electrodes may be any of the thin spreading film, the shape of a sheet, a tabular Plastic solid, and the tabular Plastic solid that consists of a composite further.

[0023] A kind of electric conduction [at least] agent chosen from the group which consists of metal fibers, such as carbon black, such as acetylene black and KETCHIEN black, a natural graphite, a thermal-expansion graphite, a carbon fiber, ruthenium oxide, titanium oxide, aluminum, and nickel, as an electric conduction agent used for this electrode object is desirable. in order that acetylene black and especially KETCHIEN black are desirable, for example, the loadings with activated carbon change with bulk density of activated carbon when a carbonaceous material is activated carbon, but the rate of activated carbon will decrease at the point whose conductivity improves a little and effectively if many [too], and capacity may decrease -- the weight of activated carbon -- it is especially [about 10 - 30% of] desirable 5 to 50%.

[0024] As binder matter, it is desirable to use a kind at least among polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, a carboxymethyl cellulose, fluoro olefine copolymer crosslinked polymer, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polyimide, a petroleum pitch, a coal pitch, and phenol resin. That there should just be corrosion resistance electrochemically and chemically, although the charge collector of the electrochemistry capacitor concerning this invention is not limited especially, it has stainless steel, aluminum, titanium, and a tantalum in a positive electrode, and stainless steel, nickel, copper, etc. are suitably used with a negative electrode, for example. The separator of the electrochemistry capacitor concerning this invention has thin thickness, an ingredient with high electronic insulation and ion permeability is desirable, and although not limited especially, nonwoven fabrics, such as polyethylene and a polypropylene ingredient, are used suitably, for example.

[0025]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited by these examples unless the summary is exceeded. In addition, the tertiary amine in the electrolytic solution and the content of the third class ammonium salt were measured with liquid chromatography, and it asked for them.

The triethylamine of the electrolytic solution which dissolved and obtained 1.5 mols [1.] refined triethylmethylammonium tetrafluoroborate to the example 1 propylene-carbonate solvent, and the total content of triethyl ammonium tetrafluoroborate were 0.05 mmol/kg. About this electrolytic solution, in order to evaluate withstand voltage, platinum is used for an operation pole and a counter electrode, and an electrical-potential-difference scan is performed with the trace speed of 5mV/second by making silver / perchloric acid silver into a reference pole, and it is **0.1 mA/cm² to an operation pole face product. The electrical potential difference when a current flows was made into oxidation potential and reduction potential, respectively. It is shown that the difference is large that it is such high withstand voltage. A result is shown in Table 1.

[0026] On the other hand, in order to evaluate the engine performance as an electrochemistry capacitor, it produced as follows. 50 kgf/cm² after kneading the mixture which consists of 80 % of the weight (specific surface area of 1700m² / g, mean particle diameter of 10 micrometers) of coconut husks system activated carbon powder obtained by carrying out steam activation processing of the carbonaceous material, 10 % of the weight of acetylene black, and 10 % of the weight of polytetrafluoroethylenes Pressurization molding was carried out by the pressure, the disc-like molding object with a diameter [of 10mm] and a thickness of 0.5mm was acquired, and this was made into the polarizable electrode. This molding actuation was repeated and the polarizable electrode which has the same presentation and the same configuration was obtained one more sheet. After drying the acquired molding object of two sheets at 300 degrees C among the vacuum of 0.1 or less Torrs for 3 hours, these were moved all over the glove compartment of nitrogen-gas-atmosphere mind. To the polarizable electrode object of two sheets after radiationnal cooling (activated carbon molding object), the above-mentioned electrolytic solution was infiltrated under reduced pressure. between the polarizable electrodes of these [into which the electrolytic solution was infiltrated] two sheets -- the separator made from polyethylene -- inserting -- the inside of the case made from stainless steel -- the gasket made from polypropylene -- minding -- the electrochemistry capacitor as shown in drawing 1 was obtained by closing and stopping.

[0027] Initial electrostatic capacity was 25 degrees C, and the obtained electrochemistry capacitor was discharged and asked for it by 1.16mA constant current, after it impressed the electrical potential difference of 2.8V. After holding at 70 degrees C as endurance evaluation of an electrochemistry capacitor for 1000 hours, impressing the electrical potential difference of 2.8V, the electrostatic capacity after discharging by 1.16mA constant current was measured, and the rate of electrostatic-capacity degradation which ^{**}(ed) the value with initial electrostatic capacity was adopted. A result is shown in Table 1.

[0028] In example 2 example 1, except that the total content of triethylamine and triethyl ammonium tetrafluoroborate was 0.2 mmol/kg, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 3 example 1, except that the total content of triethylamine and triethyl ammonium tetrafluoroborate was 1 mmol/kg, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

[0029] In example of comparison 1 example 1, except that the total content of triethylamine and triethyl ammonium tetrafluoroborate was 10 mmol/kg, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 4 example 1, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1 except having used the solvent which mixed propylene carbonate and ethylene carbonate by the weight ratio 1:1 instead of the propylene carbonate solvent.

[0030] In example of comparison 2 example 4, except that the total content of triethylamine and triethyl ammonium tetrafluoroborate was 10 mmol/kg, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

In example 5 example 1, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1 except having used tetraethylammonium tetrafluoroborate instead of triethylmethyammonium tetrafluoroborate.

In example of comparison 3 example 5, except that the content of triethylamine and triethyl ammonium tetrafluoroborate was 10 mmol/kg, the result obtained about the same electrolytic solution is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

表 1

| | 電解液 | | 第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の含有率 (mmol/kg) | 耐電圧 (V) | | キャパシタの特性 | |
|-------|--|-----------|-------------------------------------|---------|------|----------|----------|
| | 電解質 | 非水溶媒 | | 酸化電位 | 還元電位 | 初期容量(F) | 容量劣化率(%) |
| 実施例 1 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 0.05 | 2.3 | -2.9 | 1.38 | 13.2 |
| 実施例 2 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 0.2 | 2.3 | -2.8 | 1.36 | 13.8 |
| 実施例 3 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 1 | 2.2 | -2.7 | 1.36 | 17.4 |
| 比較例 1 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.32 | 30.6 |
| 実施例 4 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC:EC=1:1 | 0.05 | 2.3 | -2.9 | 1.38 | 12.6 |
| 比較例 2 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC:EC=1:1 | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.34 | 25.7 |
| 実施例 5 | Et ₄ N+BF ₄ ⁻ | PC | 0.05 | 2.3 | -2.8 | 1.32 | 13.5 |
| 比較例 3 | Et ₄ N+BF ₄ ⁻ | PC | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.28 | 29.9 |

PC:プロピレンカーボネート
EC:エチレンカーボネート

[0032]

[Effect of the Invention] Since the electrolytic solution of this invention has little content of the third class ammonium salt which is an impurity, it excels in dependability withstand voltage and over a long period of time, and the electrochemistry capacitor using this is suitable as objects for power, such as an electric vehicle which needs the object for memory backup and high current of various electronic equipment.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311839

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/038
// H01M 10/40

(21)Application number : 11-117966

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : UE MAKOTO
TAKEUCHI SACHIE
OURA YASUSHI
TAKEHARA MASAHIRO
CHOKAI AKIKO**(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR, AND
ELECTROCHEMICAL CAPACITOR USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrolytic solution for an electrochemical capacitor which is superior in breakdown voltage and long-term reliability and an electrochemical capacitor where it is used.

SOLUTION: In an electrolytic solution for an electrochemical capacitor, which is formed by dissolving electrolytic salt mainly composed of quaternary ammonium salt in nonaqueous solvent, the electrolytic solution for an electrochemical capacitor has a total content of tertiary amine and tertiary ammonium salt of 2 mmol/kg or less. In the electrochemical capacitor, this electrolytic solution for an electrochemical capacitor is used, and at least one of a positive electrode and a negative electrode is a polarizable electrode whose main element is a carbonaceous material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-311839

(P2000-311839A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

| (51) IntCl ⁷ | 識別記号 | F I | テームト [*] (参考) |
|-------------------------|------|---------------|------------------------|
| H 0 1 G 9/038 | | H 0 1 G 9/00 | 3 0 1 D 5 H 0 2 9 |
| // H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | A |

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-117968

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999.4.26)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 竹内 佐千江

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタの提供。

【解決手段】 1. 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2 mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2 mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩がテトラフルオロホウ酸第四級アンモニウムであることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項4】 炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いることを特徴とする電気二重層用コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。詳しくは、非水電解液中に不純物として含まれる第三級アミン及び第三級アンモニウム塩を極微量に低減させた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタに関する。電気化学キャパシタは、各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として用いられる。

【0002】

【従来の技術】電気化学キャパシタとは、従来の分極性電極と電解液に生成する電気二重層のみを利用した電気二重層コンデンサの他に、電気二重層容量と共に電極の酸化還元による疑似容量を蓄電要素として取り込んだシュードキャパシタ（レドックスキャパシタ）も含む

（B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 183巻, 1539頁, 1991年）。通常の電気二重層コンデンサは、活性炭粒子をプレス成型したり、適当なバインダーと練り合わせたものを集電体金属上に塗布したり、或いは、活性炭繊維上にアルミニウムをプラズマ溶射したものを分極性電極として用い、この二つの分極性電極を電解液とセパレータを介して対向させ、ケースの中に密封させた構造を有する。

【0003】一方、疑似容量を用いたシュードキャパシタ（レドックスキャパシタ）には、ニッケルやルテニウム等の酸化物或いはポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子を電極として利用することが提案されている（A. Rudgeら, Electrochim. Acta, 39巻, 273頁, 1994年）。図1に、一般的な電気化学キャパシタであり、本発明における好ましい態様である電気二重層コンデンサの断面図を示す。図

2

1において、1は電極、2は集電体、3はセパレータである。電解液は、電極及びセパレータに含浸されている。

【0004】この種の電気化学キャパシタに使用される電解液には、硫酸或いは水酸化カリウム水溶液等の水系電解液と、プロピレンカーボネート等の有機溶媒に四級アンモニウム塩等を溶解した非水電解液が知られている（特公昭55-41015号公報）。非水電解液を用いる電気化学キャパシタは、耐電圧を高くできるため、水系電解液を用いる電気化学キャパシタよりエネルギー密度を高くできる特徴がある。これらは、民生用電子機器のバックアップ電源として急速に普及している。特に近年、注目を集めている50F以上の静電容量を有する電気自動車等のパワー用途の電気化学キャパシタには、非水電解液を使用したものが適している。電気化学キャパシタ用の非水電解液として、プロピレンカーボネート溶媒にホウフ化第四級アンモニウム塩（棚橋ら、電気化学、56巻、892頁、1988年）を溶解させたものが実用化されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの電解液を使用した電気化学キャパシタは、しばしばその耐電圧及び長期信頼性に欠けることがあり、その原因については今迄知られていなかった。本発明は、耐電圧及び長期信頼性に優れた電気化学キャパシタ用電解液及びそれを用いた電気化学キャパシタを提供することをその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特に電解質塩由来の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩が含まれているためであり、この量を低減することにより、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が電気化学キャパシタ、特に電気二重層用コンデンサの性能に影響を与えることは今迄知られていなかった。

【0007】電解質塩として用いられる第四級アンモニウム塩の代表的な製造方法としては、第三級アミンにアルキルハライドを反応させて第四級アンモニウムハライドとし、これに酸を反応させる方法、また、第三級アミンに炭酸ジエステルを反応させて炭酸モノエステルの第四級アンモニウム塩を生成させ、次いで酸を反応させて脱炭酸させる方法等が知られている。いずれの方法も第三級アミンの第四級化反応を行う工程を含むのであるが、この第四級化反応が完全に行われなかった場合、未反応の第三級アミンは、次工程で酸と反応して第三級アンモニウム塩を生成するか、或いは第三級アミンのまま、主生成物である第四級アンモニウム塩中に混入することになる。また、第三級アミンについては、第四級ア

ンモニウム塩の熱分解により生成する場合もある。第三級アミンは電解液の臭い及び着色の原因となる他、電気化学キャパシタの長期信頼性低下の原因となる。第三級アンモニウム塩のカチオンの水素原子はプロトンとして放出されやすいため、特に還元反応に対して不安定であり、電気化学キャパシタの耐電圧及び長期信頼性低下の原因となる。

【0008】本発明の要旨は、

1. 第四級アンモニウム塩を主成分とする電解質塩が、非水溶媒に溶解されてなる電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液

2. 1項に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ、にある。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
(電気化学キャパシタ用電解液) 本発明の電解液については、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2mmol/kg以下であることが必要である。総含有率が2mmol/kgを超える場合には、耐電圧が低下したり、容量劣化が起こる。なお、総含有率は、0.5mmol/kg以下であるのが好ましく、0.1mmol/kg以下であるのが更に好ましい。

【0010】本発明の電解液に用いられる電解質は第四級アンモニウム塩を主成分とするものであり、第四級アンモニウム塩を通常、60重量%以上、好ましくは90重量%以上、特に100重量%含有する。なお、その他の電解質成分として、例えば第四級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩、アンモニウム塩等を含んでもよい。

【0011】本発明に用いられる第四級アンモニウム塩とは、第四級アンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等のようなフッ化金属イオン、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 R_3SO_3^- (但し、 R は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す) 等のアニオンとを組み合わせる塩を指す。

【0012】原料の第四級アンモニウムカチオンは、通常、第三級アミンをアルキルハライド又は炭酸ジエステルと反応させて製造されるが、生成物である第四級アンモニウムカチオンはハロゲンイオンを含まない方が好ましいため、炭酸ジエステルを用いる方法の方が好ましい。また、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩を低減させるためには、電解質として用いる第四級アンモニウム塩中のこれらの不純物を低減させることが必要であるから、炭酸ジエステルによる第三級アミンの第四級化反応の際には、転化率を極力高めるとか、こ

の反応により得られた第四級アンモニウムカチオン中に残留する未反応第三級アミンを除去することも必要である。

【0013】炭酸ジエステルによる第三級アミンの第四級化反応を極力完全に行うためには、原料モル比、溶媒、温度、圧力、時間等の反応条件の選定が重要である。この第四級化反応は、例えば特公平7-116113号公報記載の方法に準拠して行うことができる。具体的には、溶媒としては、通常、メタノール、等のアルコールが用いられ、原料モル比は、第三級アミン/炭酸ジエステルが通常、1/5~5/1、好ましくは1/3~3/1であり、反応温度は、通常、20~200℃、好ましくは30~160℃であり、反応圧力は、常圧でも、減圧でも加圧下でもよい。なお、原料の炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル等を挙げることができるが、炭酸ジメチル等のようにアルキル基の炭素数が少ない方が第四級化反応が速やかに進行し好ましい。

【0014】また、もう一方の原料である第三級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエチル-i-プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等の脂肪族アミン類、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-n-ブチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、N-ブチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-ジエチルピペラジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピコリン類、N-メチルイミダゾール、キノリン、2,2'-ビピリジル等の含窒素ヘテロ環式脂肪族アミン等を挙げることができる。

【0015】本発明に係る電解液中に混入する惧れのある第三級アミンは該第三級アミンであり、本発明に係る電解液中に混入する惧れのある第三級アンモニウム塩は該第三級アミンが HBF_4 、 HPF_6 、 HAsF_6 、 HClO_4 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 HR_3SO_3 (R は炭素数1~8のフルオロアルキル基) 等の酸と反応して生成した化合物である。

【0016】第四級アンモニウム塩中の第三級アミンを除去するためには、該塩を減圧下で加熱することにより含有する第三級アミンを蒸発させて除去する方法、該塩を再結晶する方法等がある。第四級アンモニウム塩中の第三級アンモニウムを除去するためには、該塩を再結晶する方法等がある。再結晶を行う際には再結晶に使用する溶媒の種類、量、晶析温度、回数等の条件が重要になる。以上の方法は単独で又は組み合わせて行っても良

い。また、第四級アンモニウム塩自身の熱分解により第三級アミンが生成する場合がある。分解温度は第四級アンモニウム塩の種類によって異なるが、塩及び電解液の取扱温度や保存温度等に留意する必要がある。

【0017】第三級アミンと炭酸ジエステルとの反応により得られる第四級アンモニウム塩のカチオンの具体例として、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、メチルトリー-*n*-プロピルアンモニウム、エチルトリー-*n*-プロピルアンモニウム、トリー-*n*-ブチルメチルアンモニウム、エチルトリー-*n*-ブチルアンモニウム、トリー-*n*-オクチルメチルアンモニウム、エチルトリー-*n*-オクチルアンモニウム、ジエチルメチル-*i*-プロピルアンモニウム、トリエチル-*i*-プロピルアンモニウム、*N*, *N*, *N*, *N'*, *N'*, *N'*-ヘキサメチルエチレンジアンモニウム、*N*, *N'*-ジエチル-*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアンモニウム、*N*, *N*-ジメチルピロリジニウム、*N*-エチル-*N*-メチルピロリジニウム、*N*, *N*-ジエチルピロリジニウム、*N*, *N*-ジメチルピベリジニウム、*N*-エチル-*N*-メチルピベリジニウム、*N*, *N*-ジエチルピベリジニウム、*N*-*n*-ブチル-*N*-メチルピベリジニウム、*N*-エチル-*N*-*n*-ブチルピベリジニウム、*N*, *N*-ジメチルヘキサメチレンイミニウム、*N*-エチル-*N*-メチルヘキサメチレンイミニウム、*N*, *N*-ジエチルヘキサメチレンイミニウム、*N*, *N*-ジメチルモルホリニウム、*N*-エチル-*N*-メチルモルホリニウム、*N*-ブチル-*N*-メチルモルホリニウム、*N*-エチル-*N*-ブチルモルホリニウム、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルピベラジニウム、*N*-エチル-*N*, *N'*, *N'*-トリメチルピベラジニウム、*N*, *N'*-ジエチル-*N*, *N'*-ジメチルピベラジニウム、*N*, *N*, *N'*-トリエチル-*N'*-メチルピベラジニウム、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラエチルピベラジニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネニウム、5-エチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウム、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセニウム、*N*-メチルピリジニウム、*N*-エチルピリジニウム、*N*-メチル-4-ジメチルアミノピリジニウム、*N*-エチル-4-ジメチルアミノピリジニウム、*N*-メチルピコリニウム、*N*-エチルピコリニウム、*N*, *N'*-ジメチルイミダゾリウム、*N*-エチル-*N'*-メチルイミダゾリウム、*N*, *N'*-ジエチルイミダゾリウム、*N*-メチルキノリニウム、*N*-エチルキノリニウム、*N*-メチル-2, 2'-ビピリジニウム、*N*-エチル-2, 2'-ビピリジニウム等を挙げることができる。

【0018】そして、第三級アミンと炭酸ジエステルと

の反応(第一工程)により得られた第四級アンモニウム塩のカチオンと HBF_4 、 HPF_6 、 HAsF_6 、 HClO_4 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 HR 、 SO_3 (但し、*R*は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す)等の酸とを反応させる(第二工程)ことにより、本発明に用いられる第四級アンモニウム塩が得られるが、この第二工程の反応は、通常、等モルないし第四級アンモニウム塩が小過剰量、例えば1. 2倍量程度迄、反応温度、通常、0~70℃、好ましくは10~50℃、反応時間、通常、30分~5時間で常圧下で行われる。本発明で用いられる第四級アンモニウム塩として、特に好ましいのは、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート及びテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートである。以上の第四級アンモニウム塩は、単独或いは二種以上混合して使用することができる。

【0019】本発明に係る電解液の非水溶媒として、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、プロピレン酸メチル等の脂肪族モノカルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリジノン、*N*-メチルオキサゾリジノン、*N*, *N'*-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、トリメチルフォスフェイト等が挙げられる。特に好ましいのは、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートである。これらは単独で又は幾つかを混合して使用してよい。

【0020】電解液中に占める溶質の含有量は、0. 1~3モル/リットルが適当であり、特に0. 5~2モル/リットルが好ましい。濃度が低すぎると、電解液の導電率が低いために内部抵抗が増大する。逆に高すぎると、低温になった時に塩が析出して不具合を生じる恐れがある。電解液中の含水量は300ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは30ppm以下である。含水量が300ppmを超えると電気化学的安定性が低下する。

【0021】(電気化学キャパシタ) 本発明に係る電気化学キャパシタの分極性電極の主成分は、電解液に対して電気化学的に不活性で、且つ、適度な電気導電性を有することから炭素質物質が好ましく、特に、電荷が蓄積する電極界面が大きい点から、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積が10m²/g以上の多孔性炭素質物質を用いることが好ましい。多孔性炭素質物質の

比表面積は、炭素質種による単位面積当りの静電容量 (F/m^2)、高比表面積化を伴う嵩密度の低下等の理由から一概には言えないが、窒素吸着法によるBET法により求めた比表面積は $30 \sim 2500 m^2/g$ が好ましく、特に、比表面積が $300 \sim 2300 m^2/g$ の活性炭は、体積当りの静電容量が大きく、好ましい。粒状の炭素質物質の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は $30 \mu m$ 以下が好ましい。

【0022】炭素質物質を主体とする分極性電極体は、共に、炭素質物質、導電剤とバインダー物質から構成される。該電極体は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、炭素質物質とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、炭素質物質とビッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質を混合・成型した後、不活性雰囲気下で熱処理して焼結体が得られる。更に、導電剤、バインダーを用いず、炭素質物質のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。また、導電剤を用いず炭素質物質とバインダーを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状又は板状の成形体、更には複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0023】該電極体に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、例えば、炭素質物質が活性炭の場合、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが、多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の $5 \sim 50\%$ 、特に $10 \sim 30\%$ 程度が好ましい。

【0024】バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ビッチ、石炭ビッチ、フェノール樹脂のうち、少なくとも一種を用いるのが好ましい。本発明に係る電気化学キャパシタの集電体は、電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。本発明に係る電気化学キャパシタのセパレータは、厚さが薄く、電子絶縁性及びイオン通過性の高い材料が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン材料等の不織布が好適に使用される。

【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。なお、電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の含有率は液体クロマトグラフィーにより測定して求めた。

実施例1

プロピレンカーボネート溶媒に、 1.5 モル/リットルの精製したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレーートを溶解して得た電解液のトリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの総含有率は 0.05 mmol/kg であった。この電解液について、耐電圧を評価するため、白金を作用極及び対極に使用し、銀/過塩素酸銀を参照極として、 5 mV/秒 の掃引速度で電圧走査を行い、作用極面積に対し、 $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れた時の電圧をそれぞれ酸化電位、還元電位とした。その差が大きい程高い耐電圧であることを示すものである。結果を表1に示す。

【0026】一方、電気化学キャパシタとしての性能を評価するため、次のように作製した。炭素質物質を水蒸気賦活処理して得られた椰子殻系活性炭粉末(比表面積 $1700 m^2/g$ 、平均粒子径 $10 \mu m$) 80 重量%、アセチレンブラック 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練した後、 50 kgf/cm^2 の圧力で加圧成型して直径 10 mm 、厚さ 0.5 mm の円盤状の成型体を得、これを分極性電極とした。この成型操作を繰り返して、同一の組成及び形状を有する分極性電極を更に一枚得た。得られた二枚の成型体を 0.1 Torr 以下の真空中、 300°C で3時間乾燥した後、これらを窒素ガス雰囲気グローブボックス中へ移動した。放冷後の二枚の分極性電極体(活性炭成型体)へ、上記の電解液を減圧下で含浸させた。電解液を含浸させたこれら二枚の分極性電極の間にポリエチレン製セパレータを挟み、ステンレス製ケース内にポリプロピレン製ガasketを介してかしめ封じることにより、図1に示すような電気化学キャパシタを得た。

【0027】初期静電容量は、得られた電気化学キャパシタに、 25°C で、 2.8 V の電圧を印加した後、 1.16 mA の定電流で放電して求めた。電気化学キャパシタの耐久性評価としては、 2.8 V の電圧を印加しながら、 70°C で 1000 時間保持した後、 1.16 mA の定電流で放電した後の静電容量を測定し、その値を初期静電容量で除した静電容量劣化率を採用した。結果を表1に示す。

【0028】実施例2

実施例1において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの総含有率が 0.2 mmol/kg であった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

50 実施例3

実施例1において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が1 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0029】比較例1

実施例1において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例4

実施例1において、プロピレンカーボネート溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを重量比1:1で混合した溶媒を使用した以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0030】比較例2

実施例4において、トリエチルアミン及びトリエチルア

ンモニウムテトラフルオロボレートの総含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

実施例5

実施例1において、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの代わりにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを使用した以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

比較例3

10 実施例5において、トリエチルアミン及びトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの含有率が10 mmol/kgであった以外は同様の電解液について得た結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

| | 電解液 | | 第三級アミン及び第三級7nベンゾミド塩の含有率 (mmol/g) | 耐電圧 (V) | | キャパシタの特性 | |
|-------|--|-----------|-------------------------------------|---------|------|----------|-----------|
| | 電解質 | 非水溶媒 | | 酸化電位 | 還元電位 | 初期容量 (F) | 容量劣化率 (%) |
| 実施例 1 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 0.05 | 2.3 | -2.9 | 1.38 | 13.2 |
| 実施例 2 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 0.2 | 2.3 | -2.8 | 1.36 | 13.8 |
| 実施例 3 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 1 | 2.2 | -2.7 | 1.38 | 17.4 |
| 比較例 1 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.32 | 30.6 |
| 実施例 4 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC:EC=1:1 | 0.05 | 2.3 | -2.9 | 1.38 | 12.6 |
| 比較例 2 | Et ₃ MeN+BF ₄ ⁻ | PC:EC=1:1 | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.34 | 25.7 |
| 実施例 5 | Et ₄ N+BF ₄ ⁻ | PC | 0.05 | 2.3 | -2.8 | 1.32 | 13.5 |
| 比較例 3 | Et ₄ N+BF ₄ ⁻ | PC | 10 | 2.1 | -1.5 | 1.28 | 28.9 |

PC:プロピレンカーボネート
EC:エチレンカーボネート

【0032】

【発明の効果】本発明の電解液は不純物である第三級アンモニウム塩の含有率が少ないために、耐電圧及び長期信頼性に優れており、これを用いた電気化学キャパシタは各種電子機器のメモリーバックアップ用や大電流を必要とする電気自動車等のパワー用として好適である。

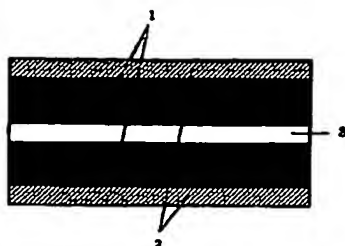
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の好ましい態様である電気二重層コンデンサの断面図。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 集電体
- 3 セパレータ

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月11日(2000.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第四級アンモニウム塩を主成分とする電気化学キャパシタ用電解液において、第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の総含有率が2mmol/kg以下であることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩がテトラフルオロホウ酸第四級アンモニウムであることを特徴とする電気化学キャパシタ用電解液。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用い、且つ正極及び負極の少なくとも一方が炭素質物質を主成分とする分極性電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項4】 炭素質物質が活性炭であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の電気化学キャパシタ用電解液を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【手続補正2】

*【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、この原因は、電解液中に不純物、特に電解質塩由来の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩が含まれているためであり、この量を低減することにより、耐電圧の低下及びキャパシタの容量低下を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、このような不純物が電気化学キャパシタ、特に電気二重層コンデンサの性能に影響を与えることは今迄知られていなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明に用いられる第四級アンモニウム塩とは、第四級アンモニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等のようなフッ化物イオン、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 RfSO_3^- (但し、 Rf は炭素数1~8のフルオロアルキル基を表す) 等のアニオンとを組み合わせる塩を指す。

フロントページの続き

(72)発明者 大浦 靖
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 竹原 雅裕
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 鳥海 明子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK06 AK08 AL06
AL08 AM02 AM03 AM05 AM07
HJ10